

University of Groningen

Localized states in transition metal oxides

Hozoi, Liviu

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2003

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Hozoi, L. (2003). *Localized states in transition metal oxides*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Dit proefschrift behandelt het onderzoek naar de elektronenstructuur van een aantal isolerende, kristallijne materialen van overgangsmetalen (TM: transition metal), gebruik makend van golffunctie-gebaseerde quantumchemische berekeningen aan ingebedde clusters. Bestudeerd zijn ondermeer de elektronenstructuur van de grondtoestand, spin- and ladingsexcitaties van lage energie, en excitatieprocessen van diepgelegen niveau's.

Pogingen om de elektronenstructuur van vaste TM-verbindingen zoals oxiden, haliden en siliciden te karakteriseren en te begrijpen begonnen al in de jaren '40. De belangrijkste motivaties in die tijd kwamen van de kwesties aangaande de Mott metaal – isolatorovergang, magnetische ordening in isolerende materialen en bandferromagnetisme. Meer recentelijk hebben verschijnselen zoals zwaar-fermiongedrag, hoge-temperatuursupergeleiding, kolossale magnetoweerstand en spin-Peierls faseovergangen de interesse in deze systemen doen herleven. Niettemin, hoewel aanzienlijke inspanning is geleverd in dit gebied, worden veel van de overgangsmetaalmaterialen onvoldoende begrepen. De juiste behandeling van verscheidene met elkaar strijdende fysische effecten, zoals elektronlokalisatie als gevolg van sterke elektron – elektroninteracties en bandachtig gedrag als gevolg van orbitaaloverlap en translatiesymmetrie, blijft een van de meest ingewikkelde problemen in de vaste-stoffysica.

Binnen de quantumchemische aanpak is de clustermethode gericht op het oplossen van de Schrödingervergelijking voor een klein maar relevant deel van een groter systeem. Bepaalde eigenschappen van kristallijne vaste stoffen, b. v. effecten gerelateerd aan geïsoleerde defecten en onzuiverheden in een verder perfect, oneindig kristal, molecule – oppervlakinteracties, gelokaliseerde $3d$ of $4f$ elektronische toestanden in overgangsmetaal- of zeldzame aardmetaalverbindingen etc., zijn uitermate geschikt voor onderzoek door middel van clustermethoden. In het huidige onderzoek zijn berekeningen gedaan aan clusters die één of meer TM-ionen bevatten plus de aangrenzende anionen. Het cluster is ingebed in een potentiaal die bij benadering de rest van het kristal in rekening brengt.

Röntgen-foto-elektronspectra voor diepgelegen niveau's in NiO en MnO: het belang van interatomaire gatenafscherming.

Veel van de voortgang aangaande het begrip van de elektronenstructuur van overgangsmetaalverbindingen is geboekt door middel van foto-emissie-experimenten en inverse foto-emissie-experimenten. Door gebruik van zulke technieken kan men, in principe, direct de bindingsenergie van elektronen in atomen, moleculen en vaste stoffen meten. Echter, voor een volledig begrip van de spectra is een oplossing nodig van het veeldeeltjesprobleem. De foto-elektron spectra en elektronadditie spectra in overgangsmetaalverbindingen worden wat betreft de valentie- en geleidingsband bepaald vooral door twee effecten: $d-d$ correlaties en metaal $3d$ – ligand $2p$ interacties. In het geval van foto-excitatie vanuit een diepgelegen niveau spelen de correlatie tussen de diepgelegen niveau's en de valentieniveau's en relaxatie-effecten ook een belangrijke rol. Ten gevolge van deze elektron – elektron interacties wordt het spectrale gewicht in aanzienlijke mate verdeeld over verscheidene eindtoestanden en is vaak een ongecompliceerde interpretatie niet mogelijk.

We bespreken de verschillende kenmerken van de $3s$ röntgen-foto-elektronspectra (XPS: x-ray photoemission spectroscopy) van MnO en NiO op basis van niet-orthogonale configuratie-interactie (NOCI). In de twee verbindingen leiden verschillende fysische mechanismen tot eindtoestanden met volledig verschillende karakteristieken, hoewel op het eerste gezicht de twee spectra vergelijkbare kenmerken lijken te hebben. In het bijzonder bevatten de spectra voor MnO en NiO beide een intense satellietpiek met ≈ 6 eV hogere bindingsenergie dan de hoofdpijk. In NiO werden de hoofd- en satellietpiek al eerder beide toegekend aan eindtoestanden met hoge spin en voor beide werd een aanzienlijke bijdrage van ($O 2p \rightarrow TM 3d$) ladingsoverdracht gevonden. In MnO vinden we, in overeenkomst met eerdere *ab initio* studies, dat de bijdrage van ladingsoverdracht (CT: charge transfer) aan het lage energie deel van het spectrum verwaarloosbaar is. De hoofdpijk wordt toegekend aan een eindtoestand met hoge spin. De sterke piek met een ongeveer 6 eV hogere bindingsenergie in MnO kan niet worden toegeschreven aan een eindtoestand met hoge spin. In plaats daarvan kennen we de zwakke satellietpiek op ≈ 10 eV toe aan een hoge spin toestand met dominant CT-karakter. Aldus kunnen we zeggen dat de intra-atomaire effecten de Mn $3s$ XPS-spectra overheersen en dat de bijdragen van ladingsoverdrachteffecten nogal klein zijn. Onze resultaten voor mangaanoxide weerspreken model-Hamiltoniaan studies die sterke $3d^n - 3d^{n+1}L$ configurationele menging voorspellen voor de eindtoestanden van Mn $3s$ -gaten.

Voor het Ni $3s$ foto-elektronspectrum van nikkeloxide breiden we een voorafgaande niet-orthogonale CI studie, die beperkt was tot de analyse van het karakter van de eindtoestanden met hoge spin, uit naar lage-spineindtoestanden. We vinden dat het $3s$ XPS spectrum goed wordt beschreven in termen van slechts enkele sleutelconfiguraties die gerelateerd zijn aan drie zeer belangrijke fysische mechanismen: multiplet-splitsing, ladingsoverdracht van ligand naar metaal en intra-atomaire elektroncorrelatie. Onze resultaten geven aan dat in de $3s$ -gat eindtoestanden niet-CT- (NCT-) en CT-configuraties sterk mengen en dat het niet mogelijk is de toestanden als of NCT- of CT-toestanden te beschrijven. De schouder die te zien is op ongeveer 2 eV in het $3s$ XPS wordt verklaard door een toestand

met lage spin met een sterk gemengd NCT–CT karakter. Zogenaemde niet-lokale afschermingseffecten, ladingsoverdracht tussen TM-ionen — aangeropen om een vergelijkbare eigenschap in het Ni 2*p* XPS van NiO te verklaren — zijn blijkbaar niet essentieel voor het beschrijven van dit deel van het 3*s*-spectrum.

Mn *K*-excitatie in LaMnO₃

LaMnO₃ wordt intensief bestudeerd als moederverbinding van de zogenaemde kolossale magnetoweerstand-manganaten van het perovskiet-type. Magnetoweerstand, de variatie van elektrische weerstand ten gevolge van een angelegd magneetveld, is cruciaal voor verscheidene technologiegebieden, zoals magnetische dataopslag. Een groot deel van de huidige interesse in de manganaten komt dan ook voort uit de mogelijke toepassing van hun magnetoweerstandeigenschappen.

LaMnO₃ is een isolator bij alle temperaturen. De formele elektronenconfiguratie van het Mn ion in het ion model is Mn³⁺ 3*d*⁴. In de (vrijwel) *O_h* symmetrie heeft het een grondtoestand met hoge spin voortkomend uit de zwak-veldconfiguratie *t*_{2*g*}³*e*_g¹. De tweevoudige orbitaal ontaarding wordt opgeheven door Jahn–Teller (JT) vervormingen van de MnO₆ octahedra en door de ordening van de bezette *e_g*-orbitalen op naburige ionen. De MnO₆ octahedra zijn niet alleen JT vervormd, ze staan ook scheef, zodat de Mn–O–Mn hoeken kleiner worden dan 180°. Bij hoge temperaturen is LaMnO₃ paramagnetisch, maar beneden ongeveer 150 K wordt het een antiferromagneet van type *A*: gebruik makend van het *Pbnm* referentiesysteem zijn in de vlakken loodrecht op de *c*-as van het kristal de magnetische momenten op de Mn-plaatsen ferromagnetisch geordend, maar de richting van het moment alterneert van vlak tot vlak.

Een aantal auteurs meldden recentelijk een direct bewijs te hebben gevonden van orbitaalordering in LaMnO₃ door gebruik te maken van resonante röntgendiffractie op de *K*-kant. Ze beweerden dat de azimuthale hoekafhankelijkheid en de polarisatieanalyse van de verstrooiing voor bepaalde formeel verboden reflecties de $d(3x^2-r^2)/d(3y^2-r^2)$ orbitaal ordening in de ferromagnetische *ab*-vlakken aantonen. Een simpele theorie voor het resonante verstrooiingsmechanisme, die de bijzondere hoekafhankelijkheid van de verstrooiingsintensiteit verbindt met een energiesplitsing van de Mn 4*p*-niveau's, δ_{4p} , werd ook geleverd. Aanvankelijk werd voorgesteld dat deze splitsing van de 4*p*-componenten en, diensgevolge, de anomale verstrooiing het gevolg is van de Coulomb interactie tussen het 4*p*-achtige aangeslagen elektron en de anisotrope ladingsverdeling in de 3*d*-schil. Onze berekeningen laten echter zien dat de splitsing van de mangaan 4*p*-niveau's voornamelijk het gevolg zijn van de Jahn–Teller vervorming van het zuurstofoctahedron. Onze resultaten zijn in overeenstemming met recente berekeningen van de bandenstructuur en simulaties van de verstrooiing, die ook aangeven dat de structuurvervorming het overheersende mechanisme is dat leidt tot anomale verstrooiing.

We onderzochten de kleine pieken vóór de *K*-kant van de röntgenabsorptie van Mn in LaMnO₃ (de zogenaemde pre-edge pieken) door het expliciet uitrekenen van de Mn 1*s*-excitatie-energieën behorend bij verschillende eindtoestanden met 1*s*-gaten. We bevestigen

een eerdere toekenning gemaakt op basis van bandenstructuurberekeningen met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie (LDA+ U), i. e. de pieken met lage energie, gemerkt met het label A , corresponderen met $3d$ -toestanden op *aangrenzende* Mn plaatsen. Zulke $1s \rightarrow 3d$ overgangen krijgen intensiteit door indirecte $Mn\ 3d - (O\ 2p) - Mn\ 4p$ menging. Berekeningen voor MnO geven aan dat de lage-intensiteits-*features* onder de K -kant in deze verbinding zijn oorsprong vindt in $Mn\ 1s \rightarrow 3d$ excitaties gelokaliseerd op het mangaanion. Dit in tegenstelling tot $LaMnO_3$. Echter, verder onderzoek is nodig om de verschillen beter te kunnen begrijpen.

Elektronenstructuur in laddervanadiumoxiden

De vanadiumoxiden met een laddermodel als kristalstructuur kunnen aangeduid worden met AV_2O_5 , waarin $A = Li, Na, Mg$, of Ca . De ionen van het overgangsmetaal, elk ruwweg gesitueerd in het centrum van een piramide van vijf zuurstofatomen, vormen lagen waarin ééndimensionale vanadiumketens worden gerangschikt in een vlak netwerk van ladders bestaande uit twee stijlen. De sporten zijn samengesteld uit twee V-ionen, één op elke stijl van de ladder, die door een zuurstofion verbonden worden.

Voor tweewaardige A -elementen, zoals Ca of Mg , is elk vanadiumion in de oxidatietoestand $V^{4+}\ 3d^1$. Dit komt overeen met een spinmoment $S = 1/2$ op iedere V-plaats. Spinmomenten op dezelfde ladder zijn antiferromagnetisch gekoppeld. Antiferromagnetische $S = 1/2$ spin-ladder systemen, met een even of oneven aantal stijlen, hebben de laatste jaren aanzienlijke aandacht gehad als gevolg van hun onconventionele spinexcitatiespectra. De geïsoleerde twee-stijl ladder, bijvoorbeeld, heeft een eindige spingap, d. w. z. een energieverschil ongelijk aan nul voor de laagste spinexcitatie. In CaV_2O_5 zijn de magnetische interacties tussen de ladders inderdaad zwak. Verscheidene experimenten wijzen voor deze verbinding op een tamelijk grote spingap van ongeveer 600 K. In tegenstelling tot CaV_2O_5 zijn de interacties tussen de ladders veel sterker in magnesiumvanadaat, wat MgV_2O_5 buiten de limiet voor de geïsoleerde ladder plaatst. De experimentele data voor dit materiaal zijn tegenstrijdig en al dan niet bestaan van een spingap is een open vraag.

Substitutie van de Ca^{2+} of Mg^{2+} ionen door Na^+ of Li^+ zal het aantal valentie-elektronen op iedere $V-O_R-V$ sport verminderen. In een eenvoudig ionen model van het kristal, met formele ionische ladingen, dus O^{2-} en Li^+/Na^+ , zou er één d -elektron per twee vanadiumatomen moeten zijn. Het algemeen aanvaarde beeld voor de elektronische en magnetische structuur van LiV_2O_5 is hierop gebaseerd. Het bestaat uit dubbel-ketens met een ladingsordening: magnetische V^{4+} ($S = 1/2$) ketens op aangrenzende stijlen van verschillende ladders worden gescheiden door niet-magnetische V^{5+} ($S = 0$) dubbel-ketens. Het ééndimensionale karakter van de magnetische ordening wordt bevestigd door data voor de magnetische susceptibiliteit en data voor de inelastische verstrooiing van neutronen. Dus, hoewel LiV_2O_5 kristallografisch een ladderstructuur heeft, worden zijn magnetische eigenschappen goed beschreven in termen van een antiferromagnetisch, gaploze keten.

De elektronenstructuur van NaV_2O_5 is een onderwerp van heftig debat. Bij kamertemperatuur is NaV_2O_5 isostructureel met het spin-laddermateriaal CaV_2O_5 . Terwijl in CaV_2O_5

één spin verbonden met iedere vanadiumpositie, is in NaV_2O_5 het karakter van de elektronische grondtoestand minder duidelijk. Vroege röntgendiffractiemetingen meldden twee typen vanadiumionen en een model van alternerende V^{4+} ($3d^1$) en V^{5+} ($3d^0$) lineaire ketens werd voorgesteld. Boven de 34 K komt de temperatuurafhankelijkheid van de magnetische susceptibiliteit inderdaad overeen met dat van een $S = 1/2$ antiferromagnetische Heisenberg-keten. De snelle afname van de susceptibiliteit onder $T_c \approx 34$ K, een roostervervorming en de opening van een spingap werden destijds geïnterpreteerd in termen van een spin-Peierls faseovergang, waarbij dimerisatie van de V^{4+} ionen plaatsvindt. Echter, latere experimenten lieten zien dat bij kamertemperatuur alle V-ionen equivalent zijn. Op grond van bandenstructuurberekeningen met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie en model-Hamiltoniaanstudies werd NaV_2O_5 in verband gebracht met een "kwart-gevuld" $\text{V}^{4.5+} - \text{V}^{4.5+}$, isolerend laddersysteem. In deze interpretatie is het d -elektron niet gebonden aan een enkel V-ion, maar aan een $\text{V } 3d - \text{V } 3d$ bindende orbitaal. De "moleculaire" clusters bestaande uit $\text{V} - \text{V}$ sporten zijn antiferromagnetisch gekoppeld langs de stijlen van de ladder en vormen parallelle $S = 1/2$, quasi-ééndimensionale ketens. Metingen gedaan met behulp van röntgendiffractie en nucleaire magnetische resonantie tonen aan dat er ten minste twee inequivalente vanadiumplaatsen bestaan beneden de 34 K. Deze inequivalentie werd toegeschreven aan een $2\text{V}^{4.5+} \rightarrow \text{V}^{4.5-\delta_c} + \text{V}^{4.5+\delta_c}$ proces van ladingsordening. Verscheidene modellen zijn voorgesteld voor de fase bij lage temperatuur, alle gebaseerd op ladingsordening, dan wel in een rechte lijn dan wel in een zigzaglijn. Recente experimentele resultaten, d. w. z. de temperatuurafhankelijkheid van de diëlektrische functie, de anomale röntgenverstrooiing op de K -kant van vanadium en data voor de geluidssnelheid, lijken een zigzagpatroon te steunen. Echter, een scenario voor ladingsordening dat de lage waarde van de overgangstemperatuur verklaart is er blijkbaar nog niet.

We onderzochten de elektronenstructuur van NaV_2O_5 met behulp van clusterberekeningen. Onze analyse is gebaseerd op multiconfigurationele golffuncties, waarin de essentiële fysische effecten, d. w. z. de elektrondelokalisatie op de sporten, de sport-sport spininteracties en het effect van lokale vervormingen, erg nauwkeurig worden beschreven. Omdat de sterkste interacties plaatsvinden in de $\text{V} - \text{O}_R - \text{V}$ sporten, is het gebruik van een ingebed clustermodel een redelijke eerste benadering. Clusters bestaande uit twee VO_5 piramiden (één sport) of vier VO_5 piramiden (twee aangrenzende sporten) werden gebruikt.

De resultaten die in dit proefschrift worden gepresenteerd wijzen erop dat de spin-doublet grondtoestand van de $\text{V} - \text{O}_R - \text{V}$ sport overheersend $3d^1 - 2p^5 - 3d^1$ karakter heeft, zowel boven als beneden de 34 K. In de onvervormde geometrie bij hoge temperatuur is het ongepaarde elektron op het zuurstofatoom met lage spin gekoppeld aan de d -elektronen en is de spindichtheid gelijkmatig verdeeld over de vanadiumionen. Een eerste analyse van het effect van de vervorming van de $\text{V } 3d^1 - \text{O}_R 2p^5 - \text{V } 3d^1$ sport op de energie van de grondtoestand onthult dat een configuratie met gebroken symmetrie, $d(\text{V}_i - \text{O}_R) < d(\text{V}_j - \text{O}_R)$, met vorming van een $\text{V}_i - \text{O}_R$ spin-singlet en sterkere $\text{V}_i 3d - \text{O}_R 2p$ binding, energetisch gunstig kan worden. De berekende energiewinst voor deze verschuiving is klein, maar verwacht wordt dat de relaxatie van de andere atomen in het kristal de configuratie met gebroken symmetrie verder stabiliseert. We stellen voor dat de energiewinst als gevolg van de vorming van dergelijke $\text{V} - \text{O}$ paren, wanneer het overbruggende zuurstofatoom op de sport wordt

verschoven richting één van de aangrenzende V-ionen, het begin bepaalt van de faseovergang bij 34 K. Dit model leidt wel tot de herverdeling van lading, maar niet via significante disproportionering van de V–V lading. We suggereren dat de antiferroelectrische ordening die plaatsvindt in het vanadium–zuurstof-vlak op het overgangspunt is verbonden met een hierop volgende zigzagrangschikking van de V- en O-ionen en niet met significante $V^{4.5-\delta_c} - V^{4.5+\delta_c}$ ladingsordening. Onze resultaten kunnen de belangrijkste eigenschappen van de optische absorptie en de antiferromagnetische interactie langs de stijl van de ladder verklaren. De berekeningen laten een afname zien van de magnetische koppelingsconstante van ongeveer 25% wanneer de V–O_R–V sport wordt vervormd. Tegelijkertijd veroorzaken structuurvervormingen betreffende de zuurstofatomen op de stijlen afwisseling van de koppelingsconstante en daarmee het spingapedrag. We voorspellen verder ferromagnetische interacties tussen de ladders met een koppelingsparameter van 30–40 K bij hoge temperatuur.

We analyseerden ook de V–V magnetische interacties in CaV₂O₅. Voor de calciumverbinding zijn het teken en de grootte van de inter-ladderkoppelingen redelijk goed bekend. Dit staat ons toe om onze rekenmodellen te testen. Heisenberg koppelingsparameters, die in uitstekende overeenkomst zijn met de schattingen op grond van simulaties van de magnetische susceptibiliteit en resultaten van eerdere berekeningen met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie, werden verkregen voor de sport- en stijlinteracties. We verkregen ook betrouwbare schattingen voor de inter-ladderkoppeling, waarvan het teken nog steeds controversieel is. We bevestigen de ferromagnetische aard van deze interactie die aanvankelijk op basis van berekeningen met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie werd voorspeld.